УДК 669.24/.295:539.25

ВЫСОКОИНТЕНСИВНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ В НИКЕЛЬ И ТИТАН

И.А. Курзина, И.А. Божко, М.П. Калашников, С.В. Фортуна, В.А. Батырева, И.Б. Степанов, Ю.П. Шаркеев

Томский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: kurzina99@mail.ru

Исследованы элементный состав и структурно-фазовое состояние поверхностных слоев никеля и титана, легированных в режиме высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия на вакуумно-дуговом ионно-плазменном источнике "Радуга-5". При ионной имплантации возможно формирование слоев толщиной до 1000 нм (Ni) и 2000 нм (Ti). Установлено, что при высокоинтенсивной ионной имплантации алюминия формируются поверхностные модифицированные слои, содержащие мелкодисперсные интерметаллидные фазы Me_3Al, MeAl (Me=Ni, Ti) и твердые растворы переменного по глубине состава, соответствующие диаграммам состояния систем Ni–Al, Ti–Al. Выявлена закономерность в локализации фаз, сформированных в процессе имплантации, по глубине ионно-легированных слоев металлов. Найдена взаимосвязь между структурно-фазовым состоянием модифицированных материалов и условиями имплантации.

Введение

Ионная имплантация является эффективным методом повышения характеристик конструкционных и инструментальных материалов посредством изменения элементного состава и структурно-фазового состояния поверхностных слоев металлов, обрабатываемых ионным пучком. Одним из наиболее перспективных направлений ионной имплантации является формирование в поверхностных слоях интерметаллидных систем, характеризующихся аномальными высокотемпературными свойствами. Наряду с определенной пластичностью, интерметаллидные соединения сохраняют структуру и прочность при высоких температурах, обладают хорошими антикоррозийными и антифрикционными свойствами, в чем значительно превосходят обычные материалы [1].

Методы высокоинтенсивной ионной имплантации при средних энергиях внедряемых ионов реализованы в семействе вакуумно-дуговых частотно-импульсных ионных источников "Радуга", разработанных в НИИ ЯФ ТПУ [2]. Одним из наиболее технологичных и перспективных ионных источников является "Радуга-5" – сильноточный вакуумно-дуговой ионно-плазменный источник, основанный на использовании непрерывного вакуумно-дугового разряда для генерации плазменного потока, очищенного от микрокапельной фракции с помощью активного прямоточного плазменного фильтра. Основными преимуществами ионного источника "Радуга-5" являются высокая скорость набора дозы имплантируемых ионов, разогрев мишени ионным пучком до необходимой температуры и, тем самым, возможность формирования модифицированных поверхностных слоев толщиной до нескольких мкм, содержащих интерметаллидные фазы.

В данной работе объектами исследования выбраны образцы никеля и титана, имплантированные ионами алюминия, с целью создания модифицированных слоев, характеризующихся высокой жаропрочностью и износостойкостью. Основу этих поверхностных слоев составляют интерметаллидные фазы состава Me_3Al и MeAl, характеризующиеся уникальными физико-механическими свойствами. Целью работы являлось изучение микроструктуры и фазового состава поверхностных слоев никеля и титана в зависимости от условий имплантации ионов алюминия, реализованной на вакуумно-дуговом ионно-плазменном источнике "Радуга-5".

Методика эксперимента

Имплантация ионов алюминия в образцы поликристаллического никеля и титана марки ВТ 1-0, подготовленных по традиционной методике [3], выполнена на вакуумно-дуговом ионно-плазменном источнике "Радуга-5". Основные параметры ионной имплантации приведены в табл. 1.

При имплантации ионов алюминия в никель ускоряющее напряжение составляло 40 кВ (табл. 1). Режимы отличались расстоянием от источника ионов до образцов и температурой имплантации. Вариация расстояния от источника ионов до образцов

Таблица 1. *Условия ионной имплантации алюминия в никель и титан ("Радуга-5")*

Системы	Ускоряющее напряжение, кВ	Температура поверхности образцов, К	Расстояние от источника ионов до образцов, м	Длительность имплантации, мин	Доза облучения, 10^{17} ион/см^2
Ni-Al	40	450	1,05	20	4
		500	0,63	20	20
		1450	0,24	20	100
Ti-Al	20	1170	0,40	12	2,2
				35	6,2
				60	11,0

позволяла изменять интенсивность ионного потока. Имплантация ионов алюминия в титан проведена при температуре 1170 K и ускоряющем напряжении 20 кВ. Выполнено три серии экспериментов, отличающихся временем обработки и дозой облучения образцов (табл. 1). Элементный состав имплантированных образцов изучен с использованием методов Резерфордовского обратного рассеяния (РОР) для никеля и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) в случае титана. Структурно-фазовое состояние имплантированных образцов никеля и титана исследовано методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Размеры зерен сформированных при имплантации фаз определены методом "секущей" [4] по темнопольным ПЭМ изображениям (~300 измерений для каждого режима). Значения среднего размера зерен формирующихся фаз получены статистической обработкой экспериментальных данных.

Исследования механических свойств имплантированных образцов титана выполнены на базе Томского исследовательского центра по измерению физических и эксплуатационных свойств новых материалов и покрытий при НИИ ядерной физики ТПУ. Измерение микротвердости выполнено на измерительной установке "Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X" швейцарской фирмы "CSEM". В методике использованы наноинденторы Виккерса. Нагрузка на индентор варьировалась в диапазоне 15...280 мН.

Результаты и их обсуждения

Ионная имплантация алюминия в никель

Согласно результатам РОР в образцах никеля, имплантированных ионами алюминия, наблюдается увеличение толщины ионно-легированных слоев с ростом дозы облучения (рис. 1, 2, табл. 2). Так при имплантации с дозой облучения $4\cdot10^{17}$ ион/см^2 толщина имплантированного поверхностного слоя составляет 150 нм. На расстояниях, превышающих 150 нм от облученной поверхности образца, концентрация легирующего алюминия не превышает 5 ат. %. С ростом дозы облучения (рис. 1, 2) наблюдается увеличение толщины ионно-легированных слоев до 350 нм (доза облучения $2\cdot10^{18}$ ион/см^2) и 1000 нм (доза облучения $1\cdot10^{19}$ ион/см^2). На рис. 1, *в*, концентрационные профили Ni и Al приведены до глубины 350 нм, в то время как толщина имплантированного слоя составляет 1000 нм. Основные характеристики полученных поверхностных слоев никеля и титана приведены в табл. 2.

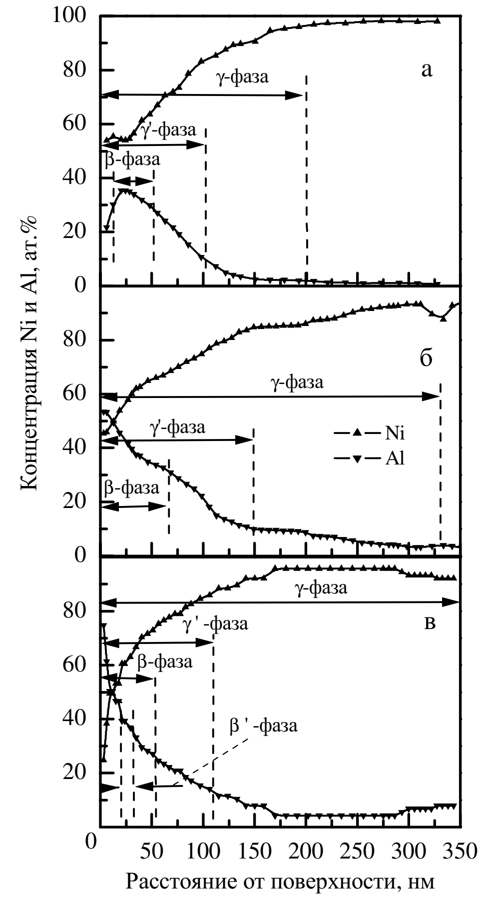


Рис. 1. *Концентрационные РОР профили поверхностных ионно-легированных алюминием слоев никеля. Доза облучения: а) $4\cdot10^{17}$, б) $2\cdot10^{18}$, в) $1\cdot10^{19}$ ион/см^2*

Таблица 2. *Основные характеристики поверхностных имплантированных слоев никеля и титана*

Система	Ni-Al			Ti-Al		
Доза облучения, 10^{17} ион/см^2	4	20	100	2,2	6,2	11,0
Толщина слоя, нм	150	350	1000	400	1600	2000
Средний размер зерен формируемых фаз (*); и их конгломератов (**), нм	64*	24*	38*	20*	32* 70**	52* 240**
Фазовый состав	γ-фаза γ'-(Ni_3Al) β-(NiAl)	γ-фаза γ'-(Ni_3Al) β-(NiAl)	γ-фаза γ'-(Ni_3Al) β-(NiAl), β'-(NiAl)	α_2- Ti_3Al, γ- TiAl, α-фаза, TiO_2 (рутил), TiC	α_2-Ti_3Al, γ -TiAl, α-фаза, TiO_2 (гекс.), TiC, γ-Al_2O_3	α_2-Ti_3Al, γ- TiAl, α-фаза TiO_2 (гекс.), γ-Al_2O_3

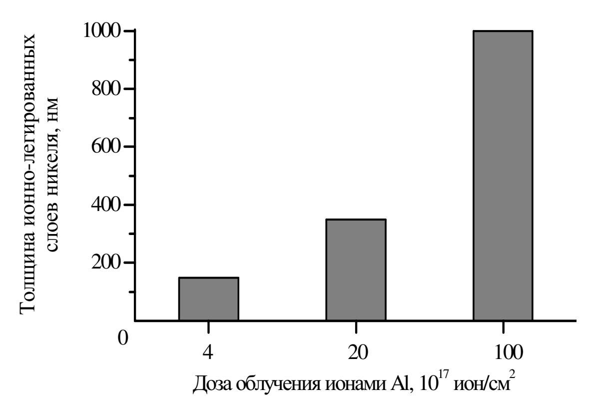


Рис. 2. *Влияние дозы облучения ионами алюминия на толщину ионно-легированных слоев никеля*

Микродифракционный анализ поверхностных ионно-легированных слоев показал, что в результате ионной обработки поликристаллического никеля по всем трем режимам (табл. 2) в поверхностных слоях формируются мелкодисперсные фазы системы Ni–Al: γ-фаза (твердый раствор Al в Ni), γ'-фаза (интерметаллид Ni_3Al) и β-фаза (интерметаллид NiAl). Твердый раствор (γ-фаза) имеет кристаллическую структуру с ГЦК решеткой; γ'-фаза является упорядоченной фазой со сверхструктурой $L1_2$ на базе ГЦК решетки; β-фаза – упорядоченная фаза со сверхструктурой B2 с ОЦК решеткой. В качестве примера на рис. 3 приведены электронно-микроскопические изображения микроструктуры поверхностного слоя никеля, имплантированного при дозе облучения $4\cdot10^{17}$ ион/см^2, а также микродифракционная картина с соответствующими расшифровками. Наряду с перечисленными фазами системы Ni–Al при имплантации с дозой облучения $1\cdot10^{19}$ ион/см^2 в поверхностном слое образуется β'-фаза – интерметаллид NiAl с тетрагональной решеткой, имеющий сверхструктуру $L1_0$. Данная β'-фаза формируется в результате мартенситного превращения $B2 \Rightarrow L1_0$.

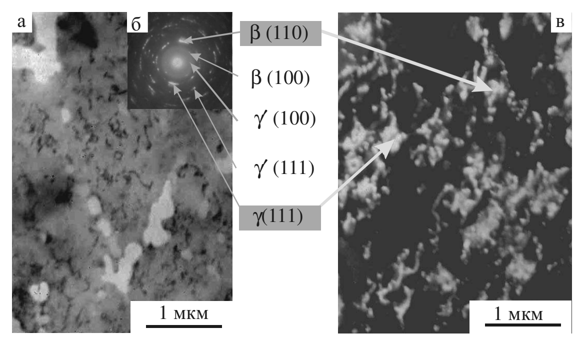


Рис. 3. *ПЭМ-изображения ионно-легированных слоев Ni (доза $4\cdot10^{17}$ ион/см^2): а) светлопольное изображение; б) микродифракционная картина и в) темнопольное изображение в рефлексах, отмеченных стрелками*

Гистограммы распределений зерен всех образующихся фаз по размерам приведены на рис. 4. В случае дозы облучения, равной $4\cdot10^{17}$ ион/см^2, распределение имеет два максимума, где второй максимум соответствует γ-фазе. Для имплантации с дозами облучения $2\cdot10^{18}$ и $1\cdot10^{19}$ ион/см^2 распределения имеют одномодальный вид с четким максимумом. Средний размер зерен формирующихся фаз составляет 65 нм, 24 нм и 38 нм для трех режимов соответственно (рис. 4, табл. 2).

Объемная доля, состав и локализация фаз по глубине легированных слоев определяется условиями имплантации. Сопоставление РОР профилей алюминия и диаграммы состояния системы Ni–Al [5] позволило выявить места локализации фаз, сформированных при ионной имплантации. На рис. 1 отмечены соответствующие области локализации образующихся фаз.

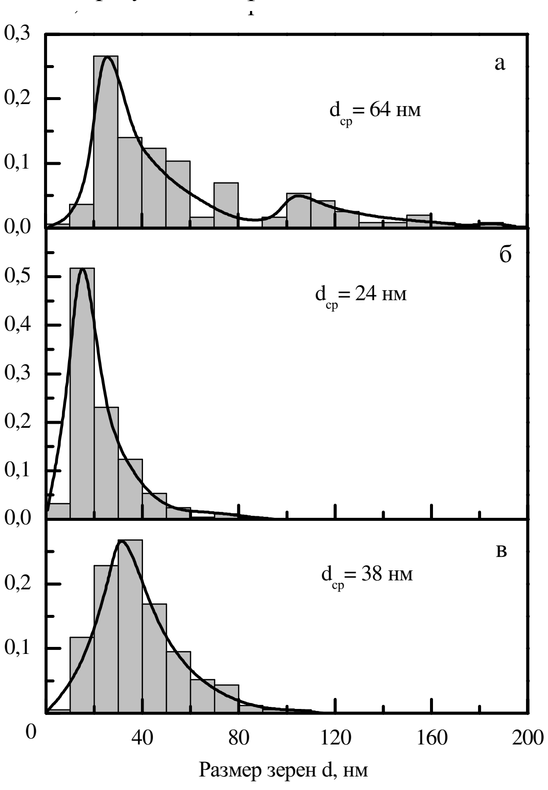


Рис. 4. *Гистограммы распределений зерен по размерам формирующихся фаз в поверхностных слоях имплантированного никеля. Дозы облучения: а) $4\cdot10^{17}$, б) $2\cdot10^{18}$, в) $1\cdot10^{19}$ ион/см^2*

В случае имплантации при дозе $4\cdot10^{17}$ ион/см^2 на расстоянии 10 нм от ионно-имплантированной поверхности и вплоть до 50 нм, концентрация алюминия соответствует β-фазе. Смесь β- и γ'-фаз локализована при меньших концентрациях алюминия (рис. 1, *а*). По всей глубине ионно-легированного слоя наблюдается твердый раствор алюминия в никеле (γ-фаза) переменного состава (рис. 1, *а*).

При имплантации с дозой $2\cdot10^{18}$ ион/см^2, начиная от ионно-имплантированной поверхности и вплоть до 70 нм, концентрация алюминия соответствует β-фазе. Тогда как γ'-фаза соответствует меньшей концентрации Al и локализована в поверхностной области вплоть до ~150 нм (рис. 1, *б*). По всей толщине поверхности ионно-легированного слоя наблюдается также γ-фаза переменного состава.

При дозе $1 \cdot 10^{19}$ ион/см^2 области существования γ'-фазы и β-фазы несколько уже по сравнению с дозой облучения $2 \cdot 10^{18}$ ион/см^2 (рис. 1, *в*). Это связано с интенсивными диффузионными процессами, приводящими к перемещению атомов алюминия на большие расстояния от имплантируемой поверхности. Отметим, что в случае образца, имплантированного при дозе $1 \cdot 10^{19}$ ион/см^2, формирование твердого раствора Al в Ni имеет место в поверхностном слое толщиной до ~1 мкм.

Ионная имплантация алюминия в титан

При имплантации ионов алюмния в титан удалось получить ионно-легированные поверхностные слои толщиной 400 нм (доза облучения $2{,}2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2), 1600 нм (доза облучения $6{,}2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2) и 2000 нм (доза облучения $11 \cdot 10^{17}$ ион/см^2) (рис. 5, табл. 2). Максимальная концентрация алюминия в поверхностном слое образца титана, ионно-легированного при дозе облучения $2{,}2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, составляет 40 ат. % и приходиться на глубину 135 нм от облученной поверхности. По мере удаления от ионно-легированной поверхности в глубь имплантированного слоя концентрация алюминия резко снижается и на расстоянии 380 нм от облученной поверхности не превышает 5 ат. %. С увеличением дозы облучения концентрация алюминия в поверхностных слоях увеличивается до 60 ат. % и максимум концентрации сдвигается в область больших глубин. Так в случае имплантации с дозой облучения $6{,}2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 максимум приходится на глубину 350 нм, а при дозе облучения $11 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 – на 500 нм от облученной поверхности. Однако кроме ионов алюминия в поверхностных слоях присутствуют примеси кислорода и углерода из остаточной атмосферы вакуумной системы. Наличие кислорода и углерода способствует формированию оксидов титана и алюминия, а также карбида титана.

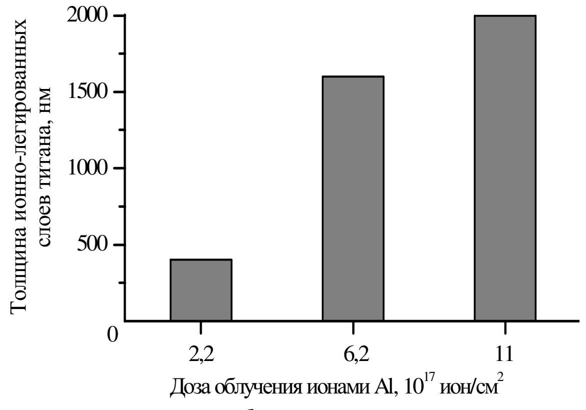


Рис. 5. *Влияние дозы облучения ионами алюминия на толщину ионно-легированных слоев титана*

Исследование структурно-фазового состояния ионно-легированных слоев титана при всех условиях имплантации методом просвечивающей электронной микроскопии показало существование следующих фаз (табл. 2): α_2-фаза (интерметаллид Ti_3Al со структурой $D0_{19}$) и γ-фаза (интерметаллид TiAl со структурой $L1_0$); твердый раствор алюминия в гексагональном титане (α-фаза). Формирование этих фаз в поверхностных слоях титана согласуется с диаграммой состояния системы Ti–Al [6].

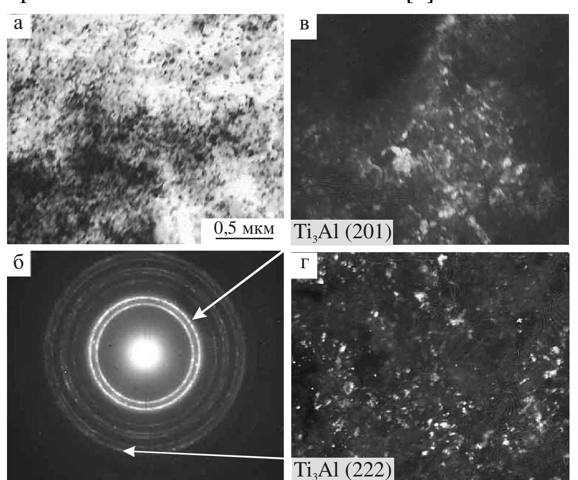


Рис. 6. *ПЭМ-изображения ионно-легированных слоев Ti (доза $11 \cdot 10^{17}$ ион/см^2): а) светлопольное изображение; б) микродифракционная картина и в, г) темнопольные изображения в рефлексах, отмеченных стрелками*

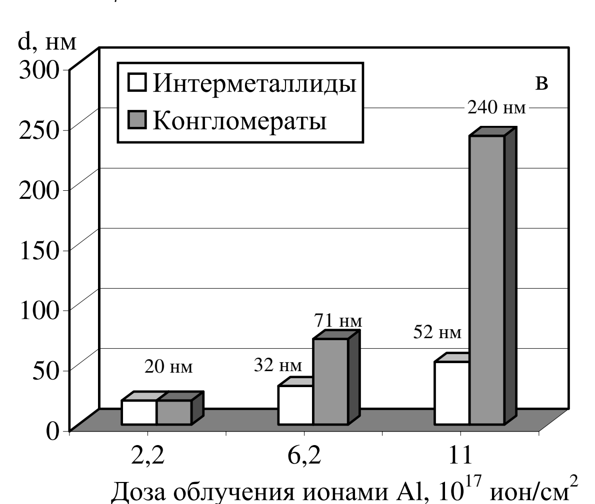


Рис. 7. *Влияние условий имплантации на средний размер зерен формируемых интерметаллидных фаз и их конгломератов*

Микродифракционная картина образца титана, имплантированного при дозе облучения $2{,}2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 представляет собой набор диффузных колец (рис. 6, *б*), что связано с формированием мелкодисперсных, интерметаллидных фаз Ti_3Al и TiAl с равномерным распределением их по глубине легированного слоя. Средний размер зерен формируемых фаз составил 20 нм. С увеличением дозы облучения происходит увеличение среднего размера зерен формируемых фаз и объединение их в конгломераты (рис. 7, табл. 2), что приводит к появлению множества точечных рефлексов на дебаевских кольцах микродифракционных картин. При максимальной дозе облучения ионами алюминия формируемые зерна интерметаллидных фаз имеют средний размер порядка 52 нм, а средний размер

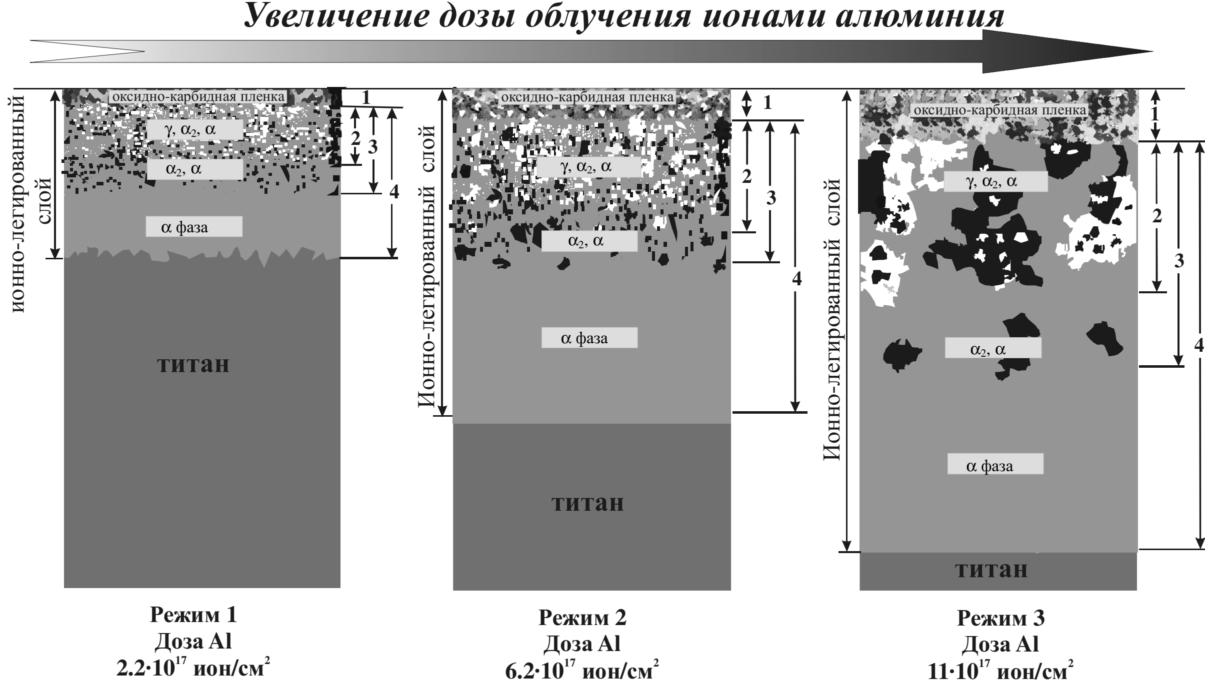


Рис. 8. *Эволюция микроструктуры ионно-легированных слоев титана в зависимости от условий имплантации*

конгломератов достигает 240 нм (рис. 7). Сопоставление светлопольных и темнопольных изображений поверхностных ионно-легированных слоев титана показало, что кристаллиты фазы Ti_3Al формируются рядом с TiAl, возможно, вследствие фазового перехода α_2 в γ-фазу. На основании данных, полученных методами ЭОС и ПЭМ, выявлены места локализации формируемых фаз.

Схема эволюции поверхностных слоев титана, имплантированных ионами алюминия, в зависимости от условий имплантации приведена на рис. 8. Область 1 соответствует поверхностной оксидно-карбидной пленки, толщина которой с увеличением дозы облучения возрастает. Область 2 содержит две интерметаллидные фазы (α_2-Ti_3Al; γ-TiAl) и твердый раствор алюминия в титане; α_2-фаза (Ti_3Al) формируется на больших расстояниях от поверхности в отличие от γ-фазы TiAl (область 3). Твердый раствор алюминия в титане (α-фаза) формируется по всей глубине легированного слоя (область 4, рис. 8).

Исследование механических свойств показало, что во всех имплантированных образцах титана микротвердость на глубинах до двух микрометров превышает микротвердость на соответствующих глубинах для исходного титана. Для образца со временем обработки 60 мин наблюдалось увеличение микротвердости в 1,2...2 раза в приповерхностной области толщиной ~2 мкм.

Заключение

Таким образом, режим высокоинтенсивной ионно-лучевой обработки, реализованный на источнике "Радуга-5" при легировании алюминием мишеней из никеля и титана, позволяет получать слои, толщина которых на порядки превышает величину проективного пробега ионов. Обнаружено формирование ионно-легированных слоев толщиной до 2 мкм при имплантации ионов алюминия в титан. Установлена зависимость роста толщины ионно-легированных слоев титана и никеля от условий имплантации. Увеличение толщины ионно-легированных слоев титана происходит с ростом времени обработки материала. При имплантации ионов алюминия в никель, на формирование слоев оказывает большее влияние температура и доза облучения.

Ионная имплантация алюминия в никель и титан позволяет формировать в поверхностных слоях мишеней нанокристаллические равновесные фазы интерметаллидов (NiAl и Ni_3Al; Ti_3Al и TiAl;) и твердые растворы переменного по глубине состава, соответствующих диаграммам состояния систем Ni–Al и Ti–Al. Установлена зависимость роста среднего размера зерен формируемых фаз в поверхностных ионно-легированных слоях титана от времени имплантации и дозы облучения. При дозе облучения $6{,}2\cdot10^{17}$ ион/см^2 и более в поверхностных ионно-легированных слоях титана наблюдается объединение зерен формируемых фаз в конгломераты, средний размер которых с ростом дозы также увеличивается. Определены места локализации образованных в процессе имплантации фаз по глубине легированных слоев в зависимости от условий имплантации.

Высокоинтенсивная имплантация металлических ионов является эффективным методом формирования в металлических материалах поверхностных слоев, содержащих нанокристаллические интерметаллиды. Повышение температуры мишени за счет высокой плотности ионного потока, а также длительности ионной обработки позволяет формировать модифицированные слои толщиной до нес-

кольких микрометров. Такие поверхностные слои, содержащие высокую плотность наноразмерных интерметаллидных фаз, имеют существенно лучшие физико-механические характеристики по сравнению с исходными материалами мишеней.

Авторы выражают благодарность своим коллегам Э.В. Козлову, А.И. Рябчикову, И.А. Шулепову и Д.О. Сивину за плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант PD 02-1.2-401).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. — Екатеринбург: УРО РАН, 2002. — 358 с.
2. Рябчиков А.И., Дегтярев С.В., Степанов И.Б. Источники "РАДУГА" и методы импульсно-периодической ионно-лучевой и ионно-плазменной обработки материалов // Известия вузов. Физика. — 1998. — № 4. — С. 193.
3. Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Курзина И.А., Мельник И.А., Прокопова Т.С. Фазовый анализ поверхностных слоев никеля, имплантированного алюминием // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2003. — № 7. — С. 29—33.
4. Хирш П., Хови А., Николсон Р. Электронная микроскопия тонких кристаллов. — М.: Мир, 1968. — 574 с.
5. Massalsky T. B. Binari Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals, Ohio. — 1986. — V. 1. — P. 140.
6. Ohnuma I., Fujita Y., Mitsui H., Ishikawa K., Kainuma R., Ishida K. Phase equilibria in the Ti-Al binary system // Acta Metallurg. Inc. — 2000. — V. 48. — P. 3113—3123.

УДК 553.411.071:550.42(546.1+546.8)